



การทดลอง

5.1 การวิเคราะห์แร่ซามาสโคทโดยใช้เทคนิคทางเอกซเรย์ ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence)

การวิเคราะห์โดยวิธีนี้อาศัยหลักการที่ว่าถ้าทำให้อิเล็กตรอนในอะตอม (orbital electron) หลุดออกจากวงโคจร โดยวิธีใดก็ตามจะเกิดการเคลื่อนย้ายของอิเล็กตรอนจากชั้นนอก ๆ เข้ามาแทนที่พร้อมกับมีการปล่อยพลังงานส่วนเกินออกมาในรูปของรังสีเอกซ์ ที่มีพลังงานหรือความยาวคลื่นต่าง ๆ กัน เฉพาะตัวซึ่งเรียกว่า เอกซเรย์ ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence) ปริมาณความเข้มของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวที่ได้ออกมาจากแหล่งกระตุ้นเดียวกันของธาตุต่าง ๆ จะเป็นปฏิภาคกับจำนวนอะตอมของธาตุนั้น ๆ

5.1.1 การวิเคราะห์เชิงคุณภาพ

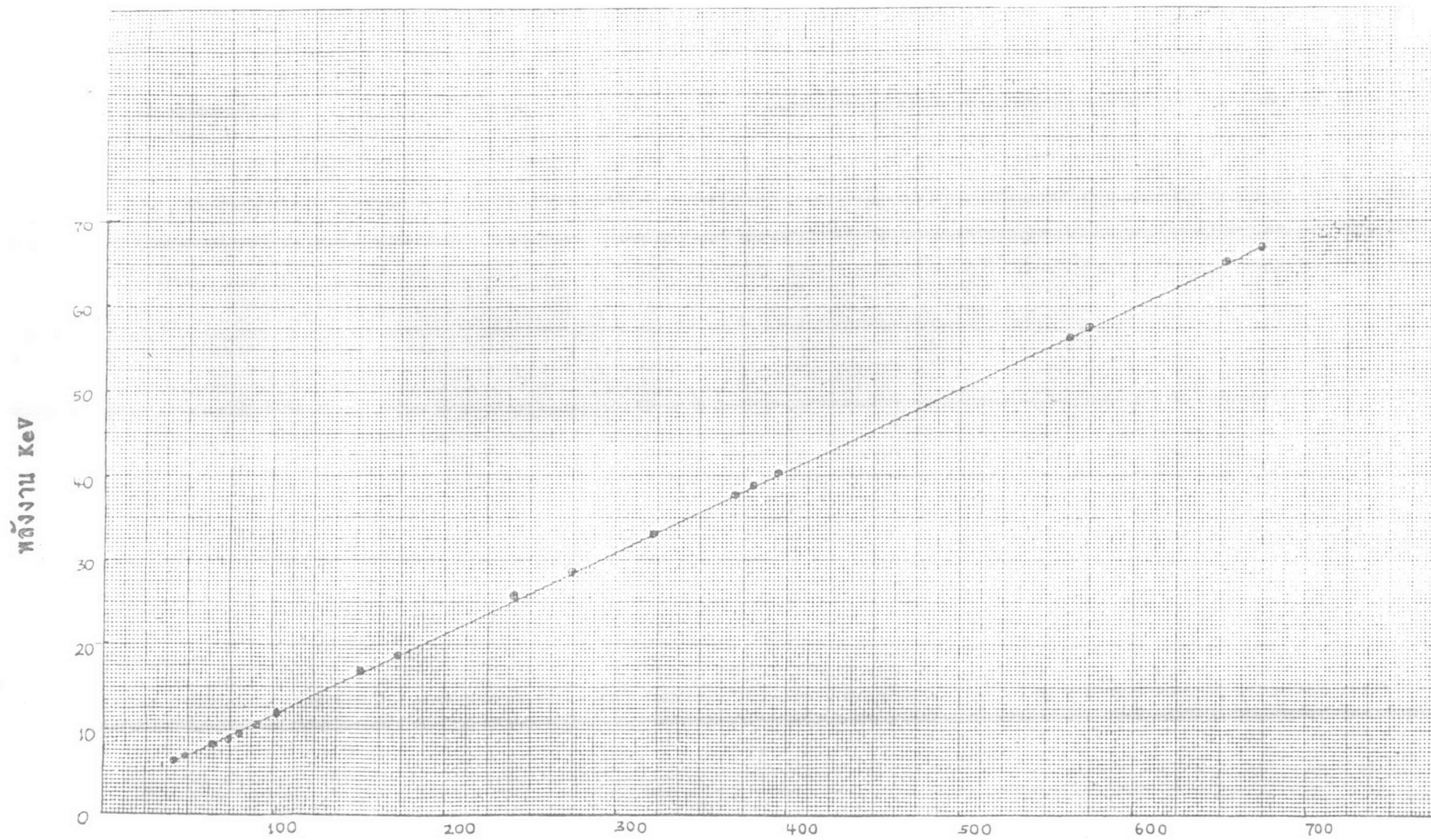
นำแร่ซามาสโคทประมาณ 10 กรัม ใส่ในขวดพลาสติก ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 4.6 เซนติเมตร สูง 2.8 เซนติเมตร กั้นขวดเป็นแผ่นพลาสติกบางใส นำไปวางบนหัววัดไฮเปอร์เพียวเจอร์มาเนียม (hyper pure Ge) ซึ่งต่อเข้ากับเครื่องแยกวัดพลังงาน (multichannel analyser) กระตุ้นให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวด้วยต้นกำเนิดรังสีเอกซ์ต่อเนื่อง (Pm^{147}/Zr) แล้ววัดรังสีเอกซ์ที่เกิดขึ้นนาน 600 วินาที พร้อมทั้งบันทึกสเปกตรัมหาพลังงานของรังสีเอกซ์เฉพาะตัวจากกราฟมาตรฐาน แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับหมายเลขของช่องเครื่องแยกวัดพลังงาน (calibration curve) การได้มาซึ่งกราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับหมายเลขช่อง ทำได้โดยการปรับเครื่องมือเพื่อให้สามารถวัดรังสีเอกซ์ในช่วงพลังงาน 1-100 KeV ตามกำหนดดังนี้

High Voltage Supply -1200 Volts

Fine Gain 10

ตารางที่ 5.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานของรังสีเอกซ์แต่ละธาตุ กับ
หมายเลขของของเครื่องวัดรังสี

ธาตุ	พลังงานของรังสีเอกซ์ (KeV)		หมายเลข ของ
Fe	K ₁	6.403	42
	K ₁	7.057	48
Cu	K ₁	8.047	64
	K ₁	8.904	74
Zn	K ₁	8.039	70
	K ₁	9.571	80
As	K ₁	10.543	90
	K ₁	11.725	102
Nb	K ₁	16.614	152
	K ₁	18.621	173
Sn	K ₁	25.270	240
	K ₁	28.483	274
La	K ₂	33.033	322
	K ₃	33.440	326
	K ₁	37.799	370
	K ₂	38.728	381
Ce	K ₂	34.276	335
	K ₁	34.717	339
	K ₁	39.255	385
	K ₂	40.231	395
Ta	K ₂	56.270	563
	K ₁	57.524	574
	K ₁	65.210	653
	K ₂	66.999	674



รูปที่ 5.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานรังสีเอกซ์ของธาตุกับหมายเลขช่อง



ตารางที่ 5.3 แสดงส่วนประกอบทางเคมีของสารมาตรฐานที่เตรียมขึ้น เพื่อใช้ในการหาปริมาณของแรชามาสโคท

ธาตุ	ปริมาณ (กรัม)	ร้อยละ %
Ta ₂ O ₅	1.3960	6.6772
Nb ₂ O ₅	1.4325	6.8518
WO ₃	0.2105	1.0068
TiO ₂	0.6611	3.1621
SnO ₂	7.1067	33.9920
U ₃ O ₈	0.2330	1.1145
ThO ₂	0.5369	2.5681
MnO ₂	0.6457	3.5668
Fe ₂ O ₃	0.6467	3.0932
La ₂ O ₃	0.9384	4.4885
Ce ₂ O ₃	1.2892	6.1664
Pr ₂ O ₃	0.1160	0.5548
Nd ₂ O ₃	0.1619	0.7743
Sm ₂ O ₃	0.1565	0.7486
Gd ₂ O ₃	0.2161	1.0336
Dy ₂ O ₃	0.2575	1.2316
Er ₂ O ₃	0.3010	1.4397
Y ₂ O ₃	0.2248	1.0752
SiO ₂	2.0230	9.6762
ZrO ₂	2.0630	9.8676
Eu ₂ O ₃	0.1914	0.9155
รวม	20.9069	99.9369



Coarse Gain	100
Conversion Gain	1024

จากการวัดค่าพลังงานรังสีเอกซ์เฉพาะตัว ที่ปล่อยออกมาจากเครื่องกำเนิดรังสีเอกซ์มาตรฐาน เหล็ก (Fe) ทองแดง (Cu) สังกะสี (Zn) อาร์เซนิก (As) ในโอเบียม (Nb) ดีบุก (Sn) แลนทานัม (La) ซีเรียม (Ce) แทนทาลัม (Ta) และทังสเตน (W) จะได้อกราฟมาตรฐานแสดงความสัมพันธ์ระหว่างพลังงานกับหมายเลขของตำแหน่งยอดพีคของสเปกตรัมที่ปรากฏในเครื่องแยกวัดพลังงาน ดังแสดงไว้ในรูปที่ 5.1 เมื่อได้ค่าพลังงานในแต่ละยอดพีคของสเปกตรัมของแร่ที่ต้องการวิเคราะห์แล้ว นำไปเปรียบเทียบกับตารางที่ 5.2 เพื่อค่าพีคพลังงานนั้น ๆ เป็นของธาตุใด ก็จะทำให้สามารถทราบได้ว่าสารตัวอย่างประกอบด้วยธาตุใดบ้าง ผลการวิเคราะห์แรชามาสโคปแสดงในรูปที่ 6.2 ตารางที่ 6.1

5.1.2 การวิเคราะห์เชิงปริมาณ

เมื่อทราบผลการวิเคราะห์เชิงคุณภาพแล้ว ทำให้ทราบว่าแรชามาสโคปนั้นประกอบด้วยธาตุอะไรบ้าง แล้วจึงนำข้อมูลนี้มาเป็นบันทึกฐานในการเตรียมสารมาตรฐาน สำหรับวิเคราะห์หาปริมาณธาตุต่าง ๆ เหล่านั้น ส่วนประกอบของสารมาตรฐานแสดงไว้ในตารางที่ 5.3 ปรับเครื่องมือให้ได้ตามกำหนดแบบเดียวกับที่ทำกรวิเคราะห์เชิงคุณภาพ นำสารมาตรฐานประมาณจำนวนแน่นอน (10 กรัม) เช่นเดียวกับแรปริมาณแน่นอน (10 กรัม) มากะตุ้นด้วย Pm^{147}/Zr นาน 600 วินาที บันทึกสเปกตรัมและอัตราการนับของทั้งสารมาตรฐานและแรชามาสโคปไว้ แล้วนำไปคำนวณหาปริมาณรังสีที่นับได้ โดยใช้สูตรการคำนวณของโคเวลล์ (covell's formular of total peak area) ดังนี้ (16)

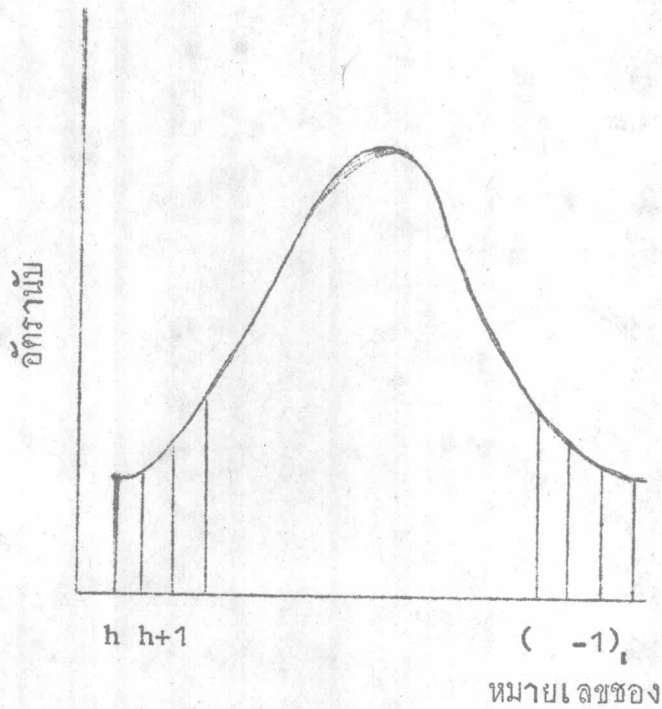
$$A = \sum_{i=h}^{i=r} a_i - (a_h - a_r)(r-h+1)/2$$

A = พื้นที่ใต้พีคที่ต้องการซึ่งแสดงผลรวมของอัตราการนับจริงแต่ละช่อง ตั้งแต่ของ h ถึง r

a_i = อัตรานับที่ของหมายเลข i



- a_h = อัตรานับที่ของหมายเลข h
 a_r = อัตรานับที่ของหมายเลข r
 i, h, r = หมายเลขของที่ i, h และ r ตามลำดับ



เมื่อคำนวณหาพื้นที่ใต้พิภพของธาตุที่ต้องการทั้งสารมาตรฐานและแร่ได้แล้ว จึงนำมาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของแต่ละธาตุในแร่ขามาสโคทเทียบกับสารมาตรฐาน ซึ่งทราบเปอร์เซ็นต์ของแต่ละธาตุแน่นอนแล้ว ก็จะทราบปริมาณที่แน่นอนได้ (ผลการวิเคราะห์ได้แสดงไว้ในตารางที่ 6.1)

5.2 การหลอมแร่ขามาสโคทด้วยโปแตสเซียมไบซัลเฟต

5.2.1 การหลอมสารมาตรฐานแทนทาลัมและไนโอเบียม

1. นำแทนทาลัมเพนตะออกไซด์ชนิดบริสุทธิ์ 99.9 % มา 0.28674 กรัม

ใส่ vycor crucible ขนาด 50 cm^3 แล้วเติม KHSO_4 ลงไป 8.6 กรัม คนให้เข้ากันดี ใช้ฝาที่เป็น pocalein ปิด นำไปหลอมด้วยตะเกียงบุนเซน (bunsen burner) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 1 cm. สูง 10 cm. ใช้แก๊สบิวเทน (butane) เป็นเชื้อเพลิง ปรับไฟให้ได้อุณหภูมิค่าที่สุกเท่าที่จะทำได้ประมาณ 200°C ใช้เวลาหลอมประมาณ ½ ชั่วโมง ค่อย ๆ เอียง crucible ให้ส่วนที่หลอมฉาบไปรอบ ๆ crucible แล้วตั้งทิ้งไว้ให้เย็น เติมกรดซัลฟูริกเข้มข้น 1 cm^3 นำไปหลอมต่อที่อุณหภูมิค่าเหมือนเดิมประมาณ ½ ชั่วโมง แล้วเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นประมาณไม่เกิน 700°C เขย่าเป็นครั้งคราวนานประมาณ 1 ชั่วโมง แทนทาลัมเพนตะออกไซด์จะถูกหลอมหมด ละลายส่วนที่หลอมแล้วด้วยกรดไฮโดรคลอริก กับกรดไฮโดรฟลูออริกและน้ำ (อัตราส่วน $\text{HCl} : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ เป็น 5 : 4 : 11) โดยปริมาตร แล้วทำให้มีปริมาตรเป็น 180 cm^3 จะได้สารละลายมาตรฐานแทนทาลัมเพนตะออกไซด์ขนาดความเข้มข้น 1593 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

2. การเตรียมสารมาตรฐานของไนโอเบียม ทำได้โดยการหลอมไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ 0.23796 กรัม กับโปแตสเซียมโบซัลเฟต 7.1388 กรัม โดยวิธีเดียวกันที่หลอมแทนทาลัมเพนตะออกไซด์ แล้วนำมาละลายด้วย $\text{HCl} : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ อัตราส่วนผสมเป็น 5 : 4 : 11 โดยปริมาตร แล้วทำให้มีปริมาตรเป็น 180 cm^3 จะได้สารละลายมาตรฐานไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ขนาดความเข้มข้น 1322 ไมโครกรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

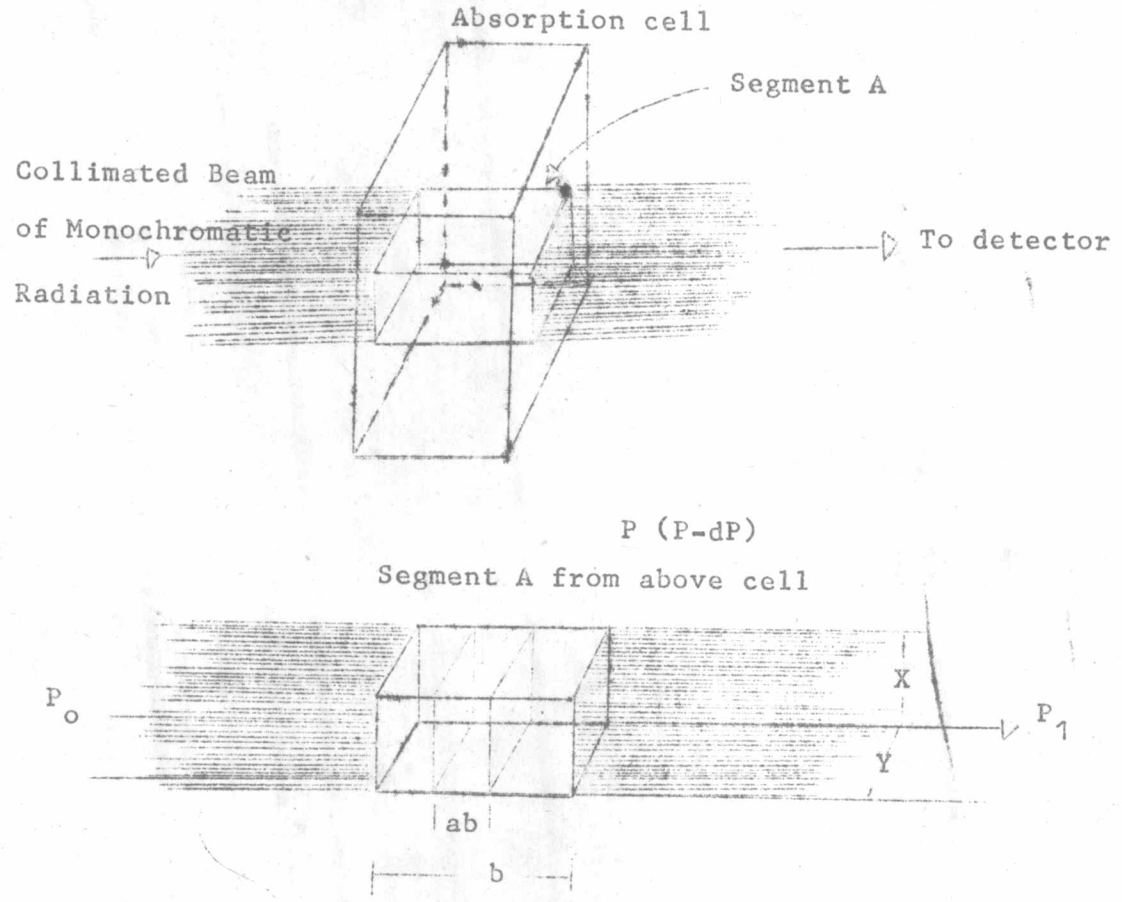
5.2.2 การหลอมแรชามาสโคท

เนื่องจากแรชามาสโคทจากทางแรคิบูทจะมีแรร์เอิร์ธ ซึ่งจะไม่ถูกหลอมด้วย KHSO_4 และยังมีความหนาแน่นมากด้วย และคิบูทจะไม่ถูกหลอมด้วยโปแตสเซียมโบซัลเฟตเช่นกัน ดังนั้นจึงได้ศึกษาระยะเวลาในการหลอมแรให้ได้แทนทาลัมและไนโอเบียมออกมาหมด โดยการนำแรชามาสโคทจากทางแรคิบูทนี้มา 0.5 กรัม หลอมรวมกับ KHSO_4 15 กรัม โดยวิธีเดียวกันกับการหลอมสารมาตรฐานแทนทาลัมและไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ แต่ใช้เวลาในการหลอมต่าง ๆ กัน คือ 55 นาที 80 นาที 120 นาที และ

180 นาที แล้วนำสารละลายของสิ่งที่หาล้อมได้เหล่านี้ไปวิเคราะห์ปริมาณแทนทาลัม-เพนตะออกไซด์ โดยวิธีนิวตรอนแอกติเวชัน และไนโอเบียมเพนตะออกไซด์โดยวิธี X-ray fluorescence ผลของการวิเคราะห์แสดงไว้ในตารางที่ 6.2

5.3 การศึกษาการวิเคราะห์ปริมาณแทนทาลัม ไนโอเบียม และดีบุก โดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตรี (spectrophotometry)⁽¹⁵⁾

การหาปริมาณของธาตุต่าง ๆ โดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตรี อาศัยหลักการที่ว่า ในการวัดปริมาณของแสงหรือ radiation ที่ถูกดูดกลืนด้วยสารตัวอย่างนั้น เราสามารถทำได้โดยให้ลำแสงผ่านเข้าไปในสารตัวอย่าง แล้ววัดปริมาณของแสงที่ผ่านทะลุออกมาโดยเปรียบเทียบกับแสงที่ทะลุออกมาเมื่อไม่มีสารตัวอย่าง ดังรูปที่ 5.3



รูปที่ 5.3 แสดงขบวนการวัดการดูดกลืนแสง



เมื่อพิจารณาถึงการเปลี่ยนแปลงของ Radiant power ที่เกิดจากการผ่าน Monochromatic radiation เข้าไปยังเซลล์ซึ่งใส่แค่ตัวทำละลายกับสารอื่น ๆ ซึ่งไม่มีสารที่จะดูดกลืนแสง เรียกว่า "Blank" Solution ดังนั้น Radiant power ที่ผ่านทะลุออกมาให้ เป็น P_0

พิจารณาจากรูป Segment A

P_0 = Corrected incident radiant energy

dP = Radiant power ที่ลดลงเพียงเล็กน้อย เมื่อผ่านชั้นบาง ๆ หรือเป็น Radiant power ที่ถูกดูดกลืนโดยชั้นบาง ๆ db

ถ้าเราคิดว่า พลังงานที่ถูกดูดกลืนไปเนื่องจากการเกิด Interaction ระหว่าง Photon กับจำนวนอนุภาคของสาร ดังนั้นจำนวนการชนกันที่เกิดในชั้นบาง ๆ จึงเป็นปฏิภาคกับจำนวน Photon ที่ผ่านเข้าไป และจำนวนอนุภาคของสาร นั่นคือ

$$dP \propto NP$$

N = จำนวนอนุภาค หรือ Absorbing species

P = จำนวน Photon ต่อพื้นที่หน้าตัดต่อวินาที

ฉะนั้นในชั้นบาง ๆ db จะมีจำนวนอนุภาค $N = 6.02 \times 10^{23} \times c \times db \times X \times Y$

c = ความเข้มข้น m mole/cm³

db, X, Y = cm

เมื่อ X และ Y คงที่

$$N = k' cdb$$

$$k' = 6.02 \times 10^{23} \times X \times Y \text{ อนุภาค-cm}^2/\text{m mole}$$

จำนวนครั้งที่ชน $\propto N \times P$

$$dP \propto NP = k' Pcdb$$



$$dP = -kPc db \dots\dots\dots 1$$

k = ค่าคงที่ และที่ใส่เครื่องหมาย - เพราะ Radiant power ลดลงเมื่อ db เพิ่มขึ้น

$$\int_{P_0}^P \frac{dP}{P} = -k \int_0^b c db$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = -kbc$$

$$2.303 \log \frac{P}{P_0} = -kbc$$

$$\log \frac{P}{P_0} = \frac{-k}{2.303} bc = -\epsilon bc \dots\dots\dots 2$$

$$= \log T$$

$$-\log T = A = \epsilon bc \dots\dots\dots 3$$

ϵ = Molar absorptivity

$$\frac{P}{P_0} = \text{Transmittance} = T$$

$$100 T = \% \text{ Transmittance}$$

A = Absorbance

c = ความเข้มข้น mole/dm³

ถ้า c มีหน่วยเป็น gm/cm³ ค่า ϵ ให้เขียนเป็น a คือ

$$A = abc \dots\dots\dots 4$$

ทั้งสมการ 3 และ 4 เรียกว่า Beer-Lambert's Law หรืออาจเรียกสั้น ๆ ว่า Beer's Law

การหาปริมาณของธาตุโคใด ๆ โดยวิธีนี้จะคงทำให้ธาตุนั้น ๆ เกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสีขึ้น แล้วนำไปวัดค่า Absorbance (A)

5.3.1 การหาปริมาณแทนทาลัม โดยวิธีทางสเปกโตรโฟโตเมตรี

สารที่ใช้ทำให้แทนทาลัมเกิดสารประกอบเชิงซ้อน ที่มีสีมีหลายอย่าง เมื่อก่อนนิยมใช้ไฟโรแกลดอล (8) แต่ Sensitivity ของสารประกอบนี้ต่ำ Lauer และ Poluektov ได้พบว่าการใช้ เมซิล ไวโอเลต (methyl violet) เป็นสารที่ทำให้เกิดสารประกอบเชิงซ้อน (complexing agent) กับแทนทาลัมเป็นวิธีที่ดีวิธีหนึ่ง

5.3.1.1 การศึกษาลักษณะของแอมซอพซินสเปกตรัมของแทนทาลัม กับ เมซิล ไวโอเลต

นำสารละลายมาตรฐานที่มีแทนทาลัม-เพนตะออกไซด์เข้มข้น 1593 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตรมา 1 cm³ ใส่ขวดพลาสติกขนาด 180 cm³ พร้อมฝาปิด เติมสารละลายผสมของ 5 : 4 : 11 ของ HCl : HF : H₂O ลงไป 1 cm³ เติมน้ำปราศจากอิออนลงไปขวดละ 2 cm³ แล้วเติม 4 mole/dm³ แอมโมเนียมคลอไรด์ 1 mole/dm³ แอมโมเนียมฟลูออไรด์ และ 0.2 % เมซิล ไวโอเลต ลงไปอย่างละ 3 cm³ ตามลำดับ และเขย่าให้เข้ากันดี เติมเบนซีน (benzene) 13 cm³ โดยใช้เครื่องเขย้านาน 12 นาที ตั้งทิ้งให้แยกชั้นดีแล้วรินเอาชั้นของ Benzene ออกใส่ขวดพลาสติก (polyethylene centrifuge tube) พร้อมฝาปิดขนาด 15 cm³ นำไป Centrifuge นาน 1 นาที นำเอาเฉพาะชั้นของเบนซีนไปวัด Absorbance ที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ กัน โดยเทียบกับสารละลาย Blank ลักษณะของสเปกตรัม ดังแสดงไว้ในรูปที่ 6.3

การเตรียม Blank solution สำหรับเป็นตัวเปรียบเทียบทำพร้อมกับสารละลายแทนทาลัมที่สกัดทุกครั้ง โดยการคูดสารละลาย 5 : 4 : 11 ของ HCl : HF : H₂O มา 2 cm³ เติมน้ำปราศจากอิออน 2 cm³ เติม 4 mole/dm³ แอมโมเนียมคลอไรด์ เติม 1 mole/cm³ แอมโมเนียมฟลูออไรด์ และ 0.2 % เมซิล ไวโอเลต อย่างละ 3 cm³ ตามลำดับ แล้วดำเนินการทดลองเช่นเดียวกับสารละลายแทนทาลัมที่กล่าวมาแล้ว



5.3.1.2 การศึกษาความเสถียรของสีของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างแทนทาลัม กับเมธิล ไวโอเลต

นำสารละลายมาตรฐานแทนทาลัม เพนตะออกไซด์ เข้มข้น 1593 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร มา 0.82 cm³ เติมสารละลาย 5 : 4 : 11 ของ HCl : HF : H₂O ลงไป 1.18 cm³ เติมน้ำปราศจากไอออนลงไป 2 cm³ แล้วดำเนินการทดลองต่อไปดังที่กล่าวในข้อที่ 5.3.1.1 นำไปวัดค่าการดูดกลืนแสง (absorbance) ที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร ที่เวลาต่าง ๆ กัน ผลการทดลองแสดงไว้ในตารางที่ 6.4

5.3.1.3 การทำกราฟมาตรฐานในการหาปริมาณของแทนทาลัม โดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตรี

มีวิธีการดังต่อไปนี้

1. นำสารละลายมาตรฐานแทนทาลัมเพนตะออกไซด์ความเข้มข้น 1593 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร มา 0.08, 0.25, 0.41, 0.82, 0.98 cm³ (โดยใช้ Automatic pipette ชนิดที่ปรับได้จาก 1-1,000 ไมโครลิตร) ใส่ในขวดพลาสติกขนาด 180 cm³ พร้อมฝาปิด
2. เติมสารละลายผสมของ 5 : 4 : 11 ของ HCl : HF : H₂O ลงไป 1.92, 1.75, 1.59, 1.18 และ 1.02 cm³ ตามลำดับ เติมน้ำปราศจากไอออนลงไปขวดละ 2 cm³
3. เติมสารละลาย 4 mole/dm³ แอมโมเนียมคลอไรด์ลงไป 3 cm³
4. เติมสารละลาย 1 mole/dm³ แอมโมเนียมฟลูออไรด์ลงไป 3 cm³
5. เติมสารละลาย 0.2 % เมธิลไวโอเลตลงไป 3 cm³ เขย่าให้เข้ากันดี
6. สกัคด้วยเบนซีน 13 cm³ เขย่าให้เข้ากันโดยใช้ Shaker นาน 12 นาที ค้างทิ้งไว้ให้แยกชั้นดี แล้วรินเอาชั้นของเบนซีนออก ใส่ขวดพลาสติกพร้อม-

ผาปัดขนาด 15 cm³ นำไป Centrifuge นาน 1 นาที

7. รินเอาเฉพาะชั้นของเบนซีนไปวัด Absorbance ที่ความยาวคลื่น 600 นาโนเมตร เทียบกับสารละลาย Blank ที่เวลา 30 นาที หลังการสกัดเสร็จ

8. นำค่า Absorbance ที่ได้ไปสร้างกราฟมาตรฐานสัมพันธ์กับความเข้มข้นของแทนทาลัมเพนตะออกไซด์ ผลที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 6.5 และรูปที่ 6.4

การเตรียมสารละลายต่าง ๆ ที่ใช้ในการทดลอง

1. สารละลายผสม 5 : 4 : 11 ของ HCl : HF : H₂O ใช้ 37 % กรดไฮโดรคลอริก 500 cm³ ใส่น้ำปราศจากอ็อกโซน 500 cm³ เติม 40 % กรดไฮโดรฟลูออริก 400 cm³ แล้วเติมน้ำปราศจากอ็อกโซน ทำให้มีปริมาตรเป็น 2,000 cm³
2. สารละลาย 4 mole/dm³ NH₄Cl ชั่งแอมโมเนียมคลอไรด์ 213.96 กรัม ละลายน้ำปราศจากอ็อกโซนแล้วทำให้สารละลายมีปริมาตรเป็น 1,000 cm³
3. สารละลาย 1 mole/dm³ NH₄F ชั่งแอมโมเนียมฟลูออไรด์ 37.04 กรัม ละลายน้ำปราศจากอ็อกโซนแล้วทำให้มีปริมาตรเป็น 1,000 cm³
4. 0.2 % Methyl violet ชั่งเมทิล ไวโอเล็ต มา 0.2 กรัม ละลายน้ำปราศจากอ็อกโซนแล้วทำให้มีปริมาตรเป็น 100 cm³
5. สารละลาย 5 mole/dm³ HCl ใช้ 37 % กรดไฮโดรคลอริก 414 cm³ ใส Volumetric flask ขนาด 1,000 cm³ ที่เติมน้ำปราศจากอ็อกโซนอยู่ 500 cm³ แล้วทำให้มีปริมาตรเป็น 1,000 cm³
6. สารละลาย 5 mole/dm³ NaOH ชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ 200 กรัม แล้วละลายน้ำปราศจากอ็อกโซนทำให้มีปริมาตรเป็น 1,000 cm³
7. สารละลาย 2 mole/dm³ NaOH ชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ 80 กรัม ละลายน้ำปราศจากอ็อกโซนทำให้มีปริมาตรเป็น 1,000 cm³

8. สารละลาย 5 mole/dm³ KI ซึ่งโปแตสเซียมไอโอไดด์หนัก 20.75 กรัม ละลายน้ำปราศจากอ็อกซิเจนให้มีปริมาตรเป็น 25 cm³ สารละลายนี้ต้องเตรียมใหม่ ๆ เพราะทิ้งไว้นาน KI จะถูกออกซิไดส์ให้สีเหลือง
9. สารละลาย 5 % L (+) ascorbic acid ซึ่งกรดแอสคอร์บิกมา 5 กรัม ละลายน้ำปราศจากอ็อกซิเจนแล้วให้มีปริมาตรเป็น 100 cm³
10. สารละลาย 0.05 % catechol violet ซึ่งแคทีคอล ไวโอเลต 0.0125 กรัม ละลายน้ำปราศจากอ็อกซิเจนให้มีปริมาตรได้ 25 cm³ สารละลายนี้ต้องเตรียมแล้วใช้ทันที
11. สารละลาย 0.1 cetyltrimethyl ammonium bromide ซึ่งเซซิลไตรเมทิล แอมโมเนียม โบรไมด์ มา 0.05 กรัม ละลายน้ำปราศจากอ็อกซิเจนแล้วให้มีปริมาตรเป็น 50 cm³
12. สารละลายกรดเจือจาง นำน้ำปราศจากอ็อกซิเจนมาค่อย ๆ เติมกรดไฮโดรคลอริกลงไปปรับ pH ให้ได้ 2.2
13. สารละลาย 10 % SnCl₂ ซึ่งสแตนนัสคลอไรด์มา 5 กรัม ละลายในกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นให้มีปริมาตรเป็น 50 cm³
14. สารละลาย 3 mole/dm³ NH₄SCN ใน 60 % Acetone ซึ่งแอมโมเนียมไฮโอไซยาเนตมา 57.0975 กรัม ละลายใน 60 % อีทิลอน ทำให้มีปริมาตรเป็น 250 cm³ (อีทิลอนต้องเตรียมขึ้นและใช้ในวันเดียวกัน และเก็บที่อุณหภูมิไม่เกิน 20 °C)
15. สารละลาย 25 % H₂SO₄ นำกรดซัลฟริกเข้มข้นมา 250 cm³ ค่อย ๆ เทใส่น้ำปราศจากอ็อกซิเจน แล้วให้มีปริมาตรเป็น 1,000 cm³
16. สารละลาย 2.5 % HF นำ 40 % กรดไฮโดรฟลูออริกมา 25 cm³ เจือจางด้วยน้ำปราศจากอ็อกซิเจน ให้มีปริมาตรเป็น 1,000 cm³
17. สารละลาย 8 mole/dm³ HCl นำกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 37 % มา 662.5 cm³ เจือจางด้วยน้ำปราศจากอ็อกซิเจน แล้วให้มีปริมาตรเป็น 1,000 cm³

18. สารละลาย 10 % HF-60 % HCl นำกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 37 % มา 600 cm³ เทลงในน้ำปราศจากไอออน 200 cm³ แล้วจึงเติมกรดไฮโดรฟลูออริกเข้มข้น 40 % ลงไป 100 cm³ ทำให้มีปริมาตรเป็น 1,000 cm³ ควบน้ำปราศจากไอออน

19. สารละลาย 14 % NH₄Cl-4 % HF ซึ่งแอมโมเนียมคลอไรด์มา 140 กรัม ละลายน้ำปราศจากไอออนแล้วเติม 40 % กรดไฮโดรฟลูออริก 40 cm³ แล้วทำให้มีปริมาตรเป็น 1,000 cm³ ควบน้ำปราศจากไอออน

20. สารละลาย 14 % NH₄Cl-4 % NH₄F ซึ่งแอมโมเนียมคลอไรด์ 140 กรัม ละลายน้ำปราศจากไอออน เติมแอมโมเนียมฟลูออไรด์ 40 กรัม แล้วทำให้มีปริมาตรเป็น 1,000 cm³ ควบน้ำปราศจากไอออน

5.3.1.4 การศึกษาผลของคลอไรด์ที่มีต่อการดูดกลืนแสง ของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสีของแทนทาลัมกับเมธิลไวโอเลต

1. นำสารละลายมาตรฐานแทนทาลัมเพนตะออกไซด์ ซึ่งมีความเข้มข้น 1593 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่ขวดพลาสติก 4 ใบ ๆ ละ 0.41 cm³

2. เติมกรดผสม 5 : 4 : 11 ของ HCl : HF : H₂O ลงไป 1.59 cm³

3. เติม 37 % HCl ลงไป 0, 0.5, 1.0, 1.5 และ 2.0 cm³ ตามลำดับ

4. เติมน้ำปราศจากไอออนลงไป 2, 1.5, 1.0, 0.5 และ 0 ตามลำดับ การทดลองต่อไปเหมือนข้อ 5.3.1.1 ผลการทดลองได้แสดงไว้ในตารางที่ 6.6 และรูปที่ 6.5

5.3.1.5 การศึกษาผลของฟลูออไรด์ที่มีต่อการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อน ที่มีสีของแทนทาลัมกับเมธิลไวโอเลต

1. นำสารละลายมาตรฐานแทนทาลัมเพนตะออกไซด์ ซึ่งมีความเข้มข้น



1593 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่ขวดพลาสติก 4 ใบ ๆ ละ 0.41

2. เติมกรดผสมของ 5 : 4 : 11 ของ HCl : HF : H₂O ลงไป 1.59 cm³

3. เติม 40 % HF ลงไป 0, 0.5, 1.0, 1.5 และ 2 cm³ ตามลำดับ

4. เติมน้ำปราศจากอ็อกซิเจนลงไป 2, 1.5, 1.0, 0.5 และ 0 cm³ ตามลำดับ การทดลองต่อไปดำเนินเช่นข้อ 5.3.1.1 ผลการทดลองแสดงไว้ในตารางที่ 6.7 และรูปที่ 6.6

5.3.1.6 การศึกษาผลของตัวรบกวนอื่น ๆ ที่มีต่อการดูดกลืนแสงของสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสีของแทนทาลัมกับเมธิลไวโอเลต

ในที่นี้ได้ทำการศึกษาค่าของธาตุอื่น ๆ ได้แก่ ไนโอเบียม ไทเทเนียม เหล็ก ทังสเทน แมงกานีส ยูเรเนียม ธอเรียม และดีบุก โดยดำเนินการทดลองดังต่อไปนี้คือ

นำสารละลายมาตรฐานแทนทาลัมเพนตะออกไซด์ ความเข้มข้น 1593 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่ขวดพลาสติก 16 ใบ ๆ ละ 0.41 cm³

ใบที่ 1, 2 เติมสารละลายมาตรฐานไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ 1322 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ลงไป 0.5 cm³ และ 0.05 cm³

ใบที่ 3, 4 เติมสารละลายมาตรฐานไทเทเนียมไดออกไซด์ 1,000 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ลงไป 0.5 cm³ และ 0.05 cm³

ใบที่ 5, 6 เติมสารละลายมาตรฐานเฟอร์ริกออกไซด์ 500 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ลงไป 1.0 cm³ และ 0.1 cm³

ใบที่ 7, 8 เติมสารละลายมาตรฐานทังสเทนไตรออกไซด์ ที่มีความเข้มข้น 1,000 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร 0.5 cm³ และ 0.05 cm³

ใบที่ 9, 10 เติมสารละลายมาตรฐานแมงกานีสไดออกไซด์ที่มีความเข้มข้น 500 ไมโครกรัม/



ลูกบาศก์เซนติเมตร ลงไป 1.0 cm^3 และ 0.1 cm^3

ใบที่ 11, 12 เติมสารละลายมาตรฐานยูเรเนียมไดออกไซด์ ที่มีความเข้มข้น 1,000 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ลงไป 0.5 cm^3 และ 0.05 cm^3

ใบที่ 13, 14 เติมสารละลายมาตรฐานธอริยมไดออกไซด์ ที่มีความเข้มข้น 1,000 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ลงไป 0.5 cm^3 และ 0.05 cm^3

ใบที่ 15, 16 เติมสารละลายมาตรฐานคีนุกอนไดออกไซด์ 1,000 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ลงไป 0.5 cm^3 และ 0.05 cm^3

แล้วนำสารละลายในขวดต่าง ๆ มาเติมสารละลาย 5 : 4 : 11 ของ

HCl : HF : H₂O ลงไปตามลำดับดังนี้

ใบที่ 1, 2 เติม 1.09 และ 1.54 cm^3

ใบที่ 3, 4 เติม 1.09 และ 1.54 cm^3

ใบที่ 5, 6 เติม 0.59 และ 1.49 cm^3

ใบที่ 7, 8 เติม 1.09 และ 1.54 cm^3

ใบที่ 9, 10 เติม 0.59 และ 1.49 cm^3

ใบที่ 11, 12 เติม 1.09 และ 1.54 cm^3

ใบที่ 13, 14 เติม 1.09 และ 1.54 cm^3

ใบที่ 15, 16 เติม 1.09 และ 1.54 cm^3

ดำเนินการทดลองต่อไปเช่นเดียวกับที่กล่าวไว้ในข้อที่ 5.4.1.1 แต่การทดลองแบ่งเป็น 2 ชุดคือ ชุดที่ 1 ความเข้มข้นของสิ่งรบกวนคอแทนทาลัมเพนตะออกไซด์เป็น 1 : 1 ไคแกวคที่ 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 ทำพร้อมกับชุดที่ 2 ความเข้มข้นของสิ่งรบกวนคอแทนทาลัมเพนตะออกไซด์เป็น 1 : 10 ไคแกวคใบที่ 2, 4, 6, 8, 10, 14, 16 ทำพร้อมกัน ผลการทดลองได้แสดงไว้ในตารางที่ 6.8



5.3.2 การหาปริมาณของไนโอเปียม (7, 11)

การวิเคราะห์ไนโอเปียม โดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตริกนั้น สามารถทำได้โดยให้ไนโอเปียมเกิดสารประกอบเชิงซ้อนที่มีสีด้วยสารเคมีหลายชนิด และที่นับว่าดีมากที่สุดวิธีหนึ่งคือการใช้สารประกอบไฮโอไซยาเนต เช่น แอมโมเนียมไฮโอไซยาเนต หรือ โปแตสเซียมไฮโอไซยาเนต โดยไนโอเปียมเมื่อรวมกับไฮโอไซยาเนต จะเกิดสีเหลือง ความเสถียรของสีขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของกรด คลอไรด์ ไฮโอไซยาเนต และตัวทำละลายอื่น ๆ ที่ใช้ ค่า Absorbance ของสารประกอบเชิงซ้อน จะเป็นไปตามกฎของเบียร์ (Beer's Law) ในช่วงความเข้มข้นไม่เกิน 3.5 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร⁽¹¹⁾

การทำให้เกิดสีได้นั้น Law-Zecha และ Hume ได้ใช้วิธีสกัดด้วยอีเทอร์ (ether) Freund และ Levitt ได้พัฒนาวิธีการโดยใช้วิธีผสมสารละลายอินทรีย์ในชั้นของน้ำ (aqueous phase) โดยไม่ต้องสกัดแยกชั้น สารอินทรีย์ที่เขาได้ทำการศึกษามี อะซีโตน ไคออกเซนเมทิล เซลโลโซลว เอทานอล และ เมทานอล พบว่าสารอินทรีย์ที่ผู้ใช้ได้ดังแสดงไว้ในตารางที่ 5.4

ตารางที่ 5.4 แสดงผลของตัวทำละลายอินทรีย์ต่าง ๆ ต่อการดูดกลืนแสงของไนโอเปียม-ไฮโอไซยาเนต

ตัวทำละลาย (Solvent)	การดูดกลืนแสง (Absorbance)
อะซีโตน (Acetone)	0.344
ไคออกเซน (Dioxane)	0.230
เมทิล เซลโลโซลว (Methyl cellosolve)	0.141
น้ำ (Water)	0.072



การเกิดสีของไนโอเบียมไฮดรอกไซด์ จะเกิดได้ดีในสภาวะที่สารละลายของ เป็นกรดมาก ๆ กรดที่ทดลองใช้กันมีกรดไฮโดรคลอริก กรดเปอร์คลอริก กรดฟอสฟอริก และกรดซัลฟูริก พบว่าถ้าใช้กรดเปอร์คลอริก และกรดฟอสฟอริก ที่มีความเข้มข้นมาก ๆ จะ เกิดการตกตะกอน ส่วนกรดซัลฟูริกจะทำให้สีลดลง จึงนิยมใช้กรดไฮโดรคลอริก มากที่สุด

ไนโอเบียมจะเกิดสีได้สมบูรณ์จะต้องใช้เวลาราวหนึ่ง ดังนั้นจึงนิยมตั้งทิ้งไว้ 5-60 นาที ก่อนนำไปวัดค่า Absorbance ในกรณีที่เป็นงานประจำ (routine work) จะทิ้งให้เกิดสีสมบูรณ์เพียง 10 นาที

5.3.2.1 การศึกษาลักษณะแอมซอพซันสเปคตร้าของสารประกอบเชิงซ้อน ที่เกิดจากไนโอเบียมกับไฮดรอกไซด์

1. นำสารละลายมาตรฐานไนโอเบียมเพนตะออกไซด์เข้มข้น 1322 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร มา 50 cm³ ใส่ในถ้วยเทฟลอน (teflon basin)
2. เติมกรดซัลฟูริกเข้มข้นลงไป นำไปตั้งบน Hot plate คมไล่ฟลูออไรด์จนหมด
3. ทำให้เจือจางด้วย 25 % H₂SO₄
4. ทำให้มีปริมาตรเป็น 100 cm³ จะได้ความเข้มข้นของไนโอเบียมเพนตะออกไซด์เป็น 661 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร
5. นำสารละลายไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ 661 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร มา 10 cm³ เจือจางด้วย 25 % H₂SO₄ ให้เป็น 100 cm³ จะได้สารละลายที่มีไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ชั้น 66.1 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร
6. นำสารละลายไนโอเบียม 66.1 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร มา 10 cm³ เจือจางด้วย 25 % H₂SO₄ ให้เป็น 100 cm³ จะได้สารละลายที่มีไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ชั้น 6.61 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร
7. นำสารละลายมาตรฐานไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ชั้น 6.61 ไม-



โครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร มา 3 cm^3 และ 5 cm^3 ใส่ volumetric flask ขนาด 25 cm^3 2 ใบ ตามลำดับ

8. นำสารละลายไนโอเบียม 66.1 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร มา 0.8 cm^3 ใส่ Volumetric flask ขนาด 25 cm^3

9. เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นลงไปทั้ง 3 Flask ใบละ 2 cm^3

10. เติมสารละลาย 10% สแตนนิกคลอไรด์ลงไป 1 cm^3

11. เติมสารละลายแอมโมเนียมไฮโอไซยาเนตลงไป 3 cm^3
ลงไป 15 cm^3

12. เติมน้ำปราศจากไอออน แล้วทำให้มีปริมาตรเป็น 25 cm^3
เขย่าให้เข้ากันดี

13. นำไปวัดค่า Absorbance ของไนโอเบียมไฮโอไซยาเนต ที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ กัน โดยเทียบกับ Blank solution ลักษณะของสเปกตรัมที่ ได้แสดงไว้ในรูปที่ 6.7

การเตรียม Blank solution ทำเหมือนที่กล่าวมาทุกประการ ยกเว้นไม่ต้องใส่สารละลายมาตรฐานของไนโอเบียมเท่านั้น

5.3.2.2 การศึกษาความเสถียรของสีของสารประกอบเชิงซ้อนของไนโอเบียมกับไฮโอไซยาเนต

นำสารละลายมาตรฐานไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ ที่มีความเข้มข้น 66.1 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร มา 0.8 cm^3 ใส่ Volumetric flask ขนาด 25 cm^3 ดำเนินการทดลองตามขั้นตอนในข้อที่ 5.4.1 นำไปวัดค่า Absorbance ที่มีความยาวคลื่น 383 นาโนเมตร ที่เวลาต่าง ๆ กัน ดังแสดงไว้ในตารางที่ 6.9

5.3.2.3 การทำกราฟมาตรฐานในการหาปริมาณของไนโอเบียม โดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตรี



มีวิธีการดังต่อไปนี้

1. นำสารละลายมาตรฐานไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ที่เตรียมได้ความเข้มข้น 6.61 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่ Volumetric flask ขนาด 25 cm^3 4 ใบ ตามลำดับดังนี้ 0.5, 0.75, 1.25, 2.5 cm^3 ตามลำดับ
2. นำสารละลายไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ ความเข้มข้น 66.1 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตรมา 0.5 และ 0.75 cm^3 ใส่ขวดใบที่ 5 และ 6 ตามลำดับ
3. ดำเนินการทดลองต่อไปเช่นข้อที่ 5.4.1
4. นำไปวัดค่า Absorbance ที่ความยาวคลื่น 383 นาโนเมตร เทียบกับ Blank solution หลังจากทิ้งไว้ 40 นาที ผลการทดลองแสดงไว้ในตารางที่ 6.10 และรูปที่ 6.8

5.3.2.4 การศึกษาผลของการรบกวนที่บอกต่อการหาปริมาณไนโอเบียมโดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตรี

Frund และ Levitte ได้ทำการศึกษาผลของการรบกวนของธาตุอื่น ๆ ยกเว้นดีบุก ดังตารางที่ 5.5 จึงได้ทำการศึกษาผลการรบกวนของดีบุกที่คิดปนมากับไนโอเบียม โดยดำเนินการทดลองดังต่อไปนี้

1. นำสารละลายมาตรฐานไนโอเบียมเพนตะออกไซด์เข้มข้น 66.1 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร มา 0.42 cm^3 ใส่ Volumetric flask ขนาด 25 cm^3 7 ใบ
2. เติมสารละลายมาตรฐานของดีบุกที่มีความเข้มข้น 100 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ลงไป 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5, 5 cm^3 ตามลำดับ

3 3. ดำเนินการทดลองต่อไปดังที่กล่าวในข้อที่ 5.4.1 ผลการทดลองแสดงไว้ในตารางที่ 6.11



ตารางที่ 5.5 แสดงผลของตัวรบกวนที่มีต่อการหาปริมาณของ Nb_2O_5 ที่ใช้ศึกษา
เท่ากับ 0.125 mg

ตัวรบกวน (x)	ปริมาณของ Nb_2O_5 ที่หาได้ (mg) เมื่อมีปริมาณของตัวรบกวนต่อ Nb_2O_5 เป็นอัตราส่วน		
	10/1	1/1	1/10
Ta_2O_5	0.139	0.129	-----
TiO_2	0.132	0.125	-----
ZrO_2	0.125	-----	-----
MoO_3	0.156	0.129	-----
WO_3	0.151	0.127	-----
CeO_3	0.128	-----	-----
U_3O_8	0.139	0.126	-----
Co_3O_4	0.126	-----	-----
Fe_2O_2	0.125	-----	-----
ThO_2	0.126	-----	-----
V_2O_5	0.142	0.130	-----
Fluoride	-----	0.120	0.125

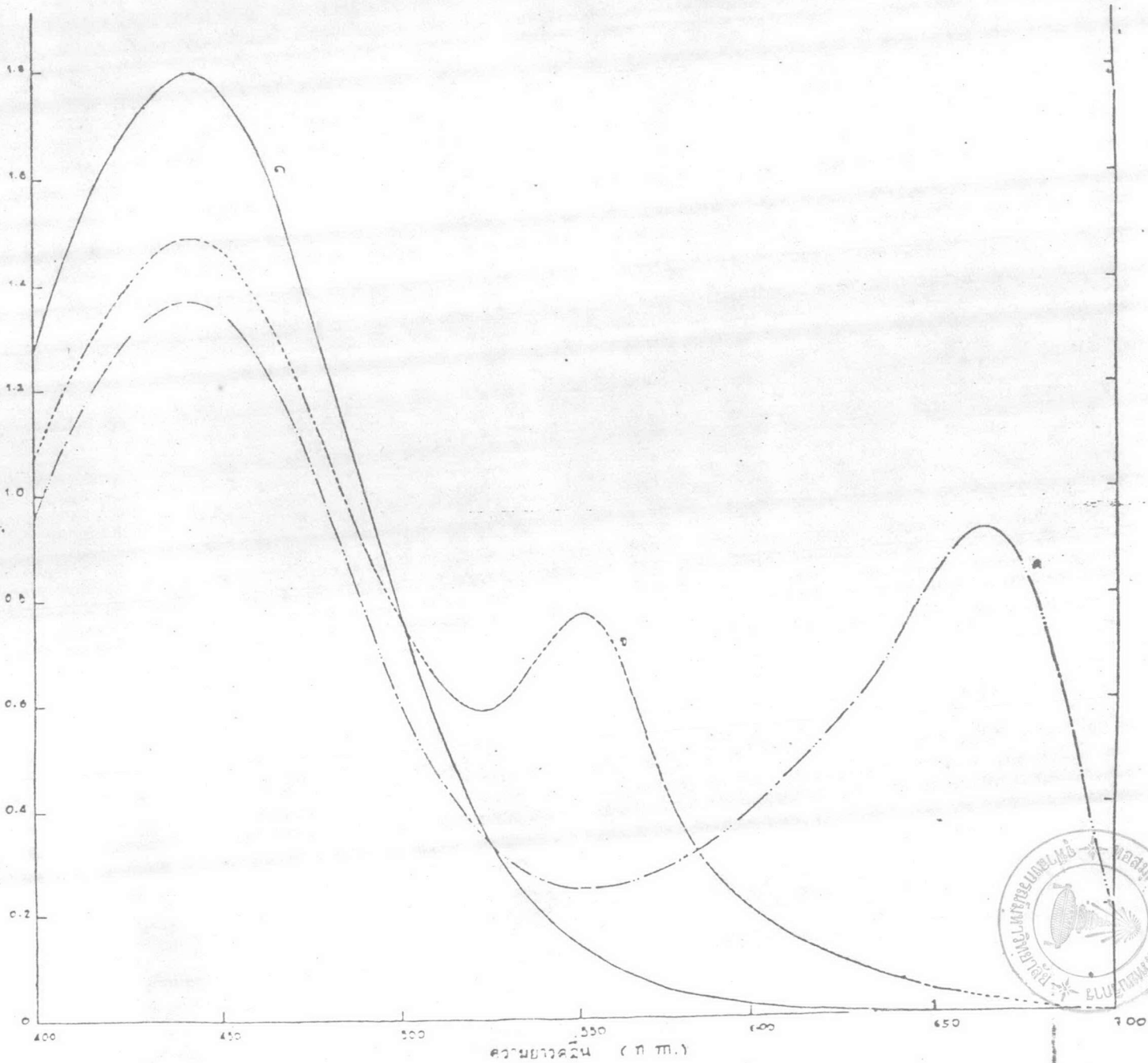
5.3.3 การหาปริมาณดีบุก โดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตรี

Tanaka (1, 13) ได้พบวิธีสกัดแยกดีบุก (IV) ไอโอไดด์ จากธาตุอื่น ๆ ได้โดยสกัดดีบุก (IV) ไอโอไดด์ออกจากสารละลายกรดซัลฟูริก ซึ่งมีความเข้มข้นมากกว่า 4 mole/dm³ ด้วยเบนซีน (benzene) โดยมีโปแตสเซียมไอโอไดด์เข้มข้น 0.1 mole/dm³ อยู่ด้วย แลวนำสารละลายเบนซีนนั้นมาสกัดด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเจือจางต่อมา Newman และ Jones ได้พัฒนาวิธีของ Tanaka โดยใช้โทลูอีน (toluene) แทนเบนซีน เพราะโทลูอีนมีพิษน้อยกว่า และแยกดีบุก (IV) ออกจากธาตุอื่น ๆ หลายตัวที่มีปฏิกิริยากับ Catechol violet ได้ดีกว่า ทั้งยังเปลี่ยนมาใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เจือจางเป็นตัวชะล้างดีบุก (IV) ออกจากชั้นของสารอินทรีย์ แทนกรดไฮโดรคลอริกเจือจางอีกด้วย เพราะดีบุก (IV) จะถูกเปลี่ยนไปเป็นสแตนเนต (stannate) ซึ่งละลายได้ดีในน้ำ และวิธีนี้ได้รับการรับรองจาก Analytical Method Committee of the Society for Analytical Chemistry สำหรับหาปริมาณดีบุกได้ในช่วง 0-30 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่ความยาวคลื่น 662.5 นาโนเมตร โดยทำให้ดีบุก (IV) เกิดสารประกอบเชิงซ้อนกับ Catechol violet และ CTAB (cetyltrimethyl ammonium bromide) และได้มีการศึกษาลักษณะ Absorbance spectra ของสารละลาย Catechol สารละลายของสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างดีบุก (IV) กับ Catechol violet และสารประกอบเชิงซ้อนระหว่างดีบุก (IV) กับ Catechol violet และ CTAB ดังแสดงในรูปที่ 5.4

5.3.3.1 การทำกราฟมาตรฐานของดีบุก

1. แบบไม่สกัดด้วยโทลูอีน

1.1 นำสารละลายมาตรฐานสแตนนัสคลอไรด์ (spectroscopy L.R., Standard Solution for Atomic Absorption ของ BDH Chemicals Ltd. Poole England ที่มีดีบุกเข้มข้น 1,000 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร 5 cm³ ใส่ Volumetric flask ขนาด 100 cm³



รูปที่ 5.4 แสดงลักษณะและขอบเขตการดูดกลืนของ

- ก. Catechol violet
- ข. สารประกอบอินทรีย์ระหว่างเหล็ก (IV) กับ Catechol violet และ
- ค. สารประกอบอินทรีย์ระหว่างเหล็ก (IV) กับ Catechol violet และ CTAB





1.2 ทำให้มีปริมาตร 100 cm^3 ด้วยกรดไฮโดรคลอริก 5 mole/dm^3 จะได้น้ำสารละลายมาตรฐานของคีมุกเข้มข้น $500 \text{ ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร}$

1.3 นำสารละลายสแตนนัสคลอไรด์ $500 \text{ ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร}$ มา 2 cm^3 ใส่ใน Volumetric flask ขนาด 100 cm^3 แล้วทำให้มีปริมาตรเป็น 100 cm^3 ด้วย 5 mole/dm^3 กรดไฮโดรคลอริก จะได้น้ำสารละลายสแตนนัสคลอไรด์ $10 \text{ ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร}$

1.4 นำสารละลายคีมุกเข้มข้น $10 \text{ ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร}$ มา $0.2, 0.4, 0.8, 1.0, 2.0, 2.5$ และ 3 cm^3 ใส่ Beaker ขนาด 50 cm^3

1.5 เติมสารละลายไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ $0.15, 0.30, 0.6, 0.75, 1.50, 1.86$ และ 2.25 cm^3 ตามลำดับ เพื่อเปลี่ยนสแตนนัส (Sn^{+2}) เป็นสแตนนิก (Sn^{+4}) ให้หมด แล้วนำไปตั้งบน water bath อุณหภูมิไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ที่เกินพอไปให้หมด เพราะไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์จะทำให้สีของ Catechol violet เปลี่ยนไป

1.6 เติมสารละลาย Catechol violet 2 cm^3 คนให้เข้ากัน

1.7 เติมสารละลาย CTAB (cetyl trimethyl ammonium bromide) ลงไป 1 cm^3 เพื่อเป็นตัวทำให้เกิด Ternary complex คนให้เข้ากันอีกครั้ง

1.8 นำสารละลายมาปรับ pH ให้เป็น 2.2 โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 5 mole/dm^3

1.9 นำสารละลายมาทำให้มีปริมาตรเป็น 25 cm^3 ด้วย Acidified water ในขวดวัดปริมาตร ตั้งทิ้งไว้ 40 นาที นำไปวัดค่า Absorbance ที่ความยาวคลื่น 662.5 นาโนเมตร ด้วยเซลล์ขนาดกว้าง 1 cm^3 ผลของการทดลองแสดงไว้ในตารางที่ 6.12



1.10 สร้างกราฟมาตรฐานระหว่างปริมาณสีบุก (IV) เป็นไมโครกรัมกับค่า Absorbance ที่วัดได้ จะได้กราฟเส้นตรงในช่วงปริมาณสีบุก 2-30 ไมโครกรัม ดังแสดงไว้ในรูปที่ 6.9

2. การหาปริมาณสีบุกโดยใช้วิธีสกัดด้วยโทลูอีน

2.1 นำสารละลายมาตรฐานสแตนนีคลอไรด์ความเข้มข้น 10 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร มา 0.2, 0.4, 0.8, 1.0, 2.0, 2.5 และ 3 cm^3 ใส่ปิกเกอร์ขนาด 50 cm^3

2.2 เติมไฮโครเจนเปอร์ออกไซด์เพื่อออกซิไดส์ให้เป็น Sn^{4+} ให้หมด

2.3 ต้มไล่ไฮโครเจนเปอร์ออกไซด์ที่เหลือให้หมด

2.4 เติม 25 % กรดไฮโครฟลูออริกใหม่ปริมาตรเป็น 25 cm^3

2.5 เติม 5 % กรดแอสคอร์บิกลงไป 5 cm^3

2.6 เติมโปแตสเซียมไอโอไดด์ชั้น 5 mole/dm^3 ลงไป 2.5 cm^3 เขย่าให้สารละลายผสมกันให้ดี

2.7 เติมโทลูอีน 10 cm^3 นำไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่า (shaker) นาน 2 นาที แล้วทิ้งทิ้งไว้ให้แยกชั้น

2.8 ไซชั้นของน้ำ (aqueous phase) ลงสู่อีกกรวยหนึ่ง

2.9 เติมโทลูอีนอีก 10 cm^3 ลงในสารละลายเดิม เพื่อสกัดซ้ำ โดยเขย่าอีก 2 นาที ทิ้งให้แยกชั้น รวมชั้นของโทลูอีนเข้าด้วยกัน

2.10 ล้างชั้นของโทลูอีนด้วยส่วนผสมของโปแตสเซียมไอโอไดด์ชั้น 5 mole/dm^3 กับ 25 % กรดซัลฟูริก (1 : 10 โดยปริมาตร) 5 cm^3 แล้วไซชั้นของน้ำทิ้งไป



- 2.11 เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 2 mole/dm^3 จำนวน 5 cm^3 เขย่าประมาณ 30 วินาที แล้วตั้งทิ้งไว้แยกชั้น
- 2.12 ใส่น้ำ 5 cm^3 ใส่ Beaker ขนาด 50 cm^3 ที่มีกรดไฮโดรคลอริก 5 mole/dm^3 5 cm^3 อย่างช้า ๆ พร้อมทั้งคนตลอดเวลา
- 2.13 ใส่น้ำของโพลีอินควยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เขมข้น 2 mole/dm^3 จำนวน 2 cm^3 อีกครึ่งหนึ่งรวมชั้นของน้ำ (aqueous layer) เขาคอยกัน
- 2.14 สารละลายชั้นของน้ำตอนนี้จะมีสีเหลืองของไอโอดีนอยู่ ทดเติม 5 % กรดแอสคอร์บิก ลงไปที่ละหยดจนกระทั่งสีเหลืองของไอโอดีนหมดไป
- 2.15 เติม 5 % กรดแอสคอร์บิกให้เกินพออีก 1 หยด
- 2.16 เติมสารละลาย 85 % กรดแลคติก (Lactic acid) 1 cm^3 เพื่อเป็น Masking agent สำหรับ Mo, Co, Cr, V ที่อาจปนออกมาด้วย
- 2.17 เติมสารละลาย 5 % Catechol violet ลงไป 2 cm^3
- 2.18 เติม CTAB 1 cm^3
- 2.19 ปรับ pH ให้เป็น 2.2 ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 5 mole/dm^3 เทใส่ขวดมาตรฐานขนาด 25 cm^3
- 2.20 ทำสารละลายให้มีปริมาตรเป็น 25 cm^3 ด้วย Acidified water ตั้งทิ้งไว้ 40 นาที แล้วนำไปวัดค่า Absorbance ที่ความยาวคลื่น 662.5 นาโนเมตร ผลการทดลองได้แสดงไว้ในตารางที่ 6.12 สร้างกราฟมาตรฐานระหว่างปริมาณคัมภี (IV) เป็นโมโครกรัมกับค่า Absorbance ที่วัดได้ จะได้กราฟเส้นตรง ดังรูปที่ 6.9
- 5.4 การวิเคราะห์หาปริมาณแทนทาลัม ด้วยเทคนิคทางนิวตรอนแอกติเวชัน (Neutron Activation Analysis)

การวิเคราะห์โดยใช้วิธีทางนิวตรอนแอกติเวชัน เป็นวิธีการวิเคราะห์ที่อาศัยหลักการที่ธาตุถูกยิง (bombard) ด้วยนิวตรอน แล้วทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงภายในนิวเคลียส เกิดเป็นไอโซโทปกัมมันตรังสีที่มีคุณสมบัติเฉพาะตัวขึ้น แล้วจึงนำเอาไอโซโทปกัมมันตรังสีนั้น ไปวัดปริมาณรังสีและสเปกตรัม แล้วนำไปวิเคราะห์หาปริมาณและคุณภาพของธาตุนั้น ๆ ได้

1. เทคนิคการวิเคราะห์แบบนิวตรอนแอกติเวชันนั้นมี 2 แบบ คือ

1.1 การวิเคราะห์แบบนิวตรอนแอกติเวชันที่ต้องทำลายตัวอย่าง

(Destructive Neutron Activation Analysis) คือการวิเคราะห์ที่ต้องนำตัวอย่างที่จะวิเคราะห์และสารมาตรฐานมาชงบนกระดาษเคลือบเพื่อแยกชนิดของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ก่อนที่จะทำการวัดขั้นสุดท้าย

1.2 การวิเคราะห์แบบนิวตรอนแอกติเวชันชนิดที่ไม่ต้องทำลายสาร-

ตัวอย่าง (Non Destructive Neutron Activation Analysis) คือการวิเคราะห์ที่นำสารตัวอย่างที่จะวิเคราะห์และสารมาตรฐานเข้าอบรังสีได้เลย โดยไม่ต้องผ่านขั้นตอนการแยกทางเคมี แล้วนำมาวัดรังสีแกมมาเพื่อหาปริมาณของสารตัวอย่าง เทียบกับสารมาตรฐานโดยตรง

2. การจำแนกนิวตรอนตามขนาดของพลังงาน อาจจำแนกนิวตรอนออกได้เป็น 2 พวก

2.1 เทอร์มัลนิวตรอน (Thermal neutron) หมายถึงอนุภาคนิวตรอนที่มีพลังงานต่ำ 0.025 อิเล็กตรอนโวลต์ (eV) ซึ่งใช้ทำให้เกิดปฏิกิริยา (n, γ) กับธาตุใดแทบทุกชนิด เนื่องจากธาตุส่วนมากสามารถเกิดปฏิกิริยานิวเคลียร์ กับนิวตรอนชนิดนี้ได้

2.2 นิวตรอนเร็ว (Fast neutron) หมายถึงอนุภาคนิวตรอนที่มีพลังงานมากกว่า 1 ล้านอิเล็กตรอนโวลต์ (1 MeV) ซึ่งสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยานิวเคลียร์แบบ (n, P), (n, α), (n, 2n), (n, f) ได้ นอกจากนี้ยังมีนิวตรอนอีกชนิดหนึ่ง

ซึ่งมีระดับพลังงานต่ำกว่านิวตรอนเร็วเล็กน้อย เรียกว่า อีพิเทอร์มัลนิวตรอน (epithermal neutron)

3. การเกิดและการสลายตัวของไอโซโทปกัมมันตรังสี

อัตราการเกิดไอโซโทปกัมมันตรังสีขึ้นอยู่กับจำนวนอะตอมของธาตุที่ยังคงอยู่นอกนิวตรอน สัดส่วนของปริมาณของธาตุนั้นที่มีอยู่ในธรรมชาติ ความสามารถในการจับนิวตรอน และจำนวนนิวตรอนต่อตารางเซนติเมตรต่อวินาที ซึ่งอาจเขียนสมการได้เป็น

$$P = N \sigma \phi \dots\dots\dots 1$$

P = คืออัตราการเกิดของไอโซโทปกัมมันตรังสี

N = จำนวนอะตอมทั้งหมดของธาตุ

σ = ความสามารถในการจับนิวตรอนของธาตุ (cm^2) หรือค่า Cross section

ϕ = ปริมาณของนิวตรอน/ cm^2 /วินาที ($\text{n/cm}^2/\text{sec.}$) หรือ Flux

เมื่ออัตราการเกิดของไอโซโทปกัมมันตรังสีคงที่ อัตราการเพิ่มของไอโซโทปกัมมันตรังสีจะเท่ากับผลต่างระหว่างการเกิดกับอัตราการสลายตัวของไอโซโทปนั้นคือ

$$\frac{dN}{dt} = P - \lambda N \dots\dots\dots 2$$

เมื่อ $\frac{dN}{dt}$ = อัตราการเพิ่มของไอโซโทปกัมมันตรังสี

λ = ค่าคงที่ของการสลายตัวของไอโซโทปที่เกิดขึ้น

$$= \frac{0.693}{t_{1/2}}$$

$t_{1/2}$ = ครึ่งชีวิตของไอโซโทปที่เกิดขึ้น (วินาที)

จากสมการ 2 เขียนใหม่จะได้เป็น



$$N = \frac{P}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) + N_0 e^{-\lambda t}$$
$$= \frac{P}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \text{ เมื่อ } N_0 = 0 \dots\dots\dots 3$$

N_0 = จำนวนอะตอมของไอโซโทปกัมมันตรังสีที่มีอยู่เริ่มแรก

t = เวลาที่ใช้ในการฉายรังสี (วินาที)

นั่นคือจากสมการ 3 จะได้

$$A = N = P(1 - e^{-\lambda t}) \dots\dots\dots 4$$

A = Activity ของไอโซโทปกัมมันตรังสี

จากสมการ 1 & 4 จะได้

$$A = N \cdot \lambda \cdot (1 - e^{-\lambda t})$$
$$= \frac{Wf}{M} \cdot \lambda \cdot (1 - e^{-\lambda t})$$

$$W = \frac{AM}{f \cdot \lambda \cdot (6.023 \times 10^{23})(1 - e^{-\lambda t})}$$

เมื่อ $N = 6.023 \times 10^{23} \frac{Wf}{M}$

W = น้ำหนักของธาตุ (กรัม)

f = สัดส่วนของไอโซโทปเสถียรของธาตุนั้นในธรรมชาติ
(% abundance)

M = มวลอะตอมของธาตุ (atomic mass)

จากความเข้มรังสีที่เกิดขึ้น (activity) สามารถคำนวณปริมาณธาตุที่มีอยู่ในสารตัวอย่างได้ ในทางปฏิบัตินิยมฉายรังสีสารตัวอย่าง และสารมาตรฐานพร้อมกัน เพื่อ

ตัดปัญหาการเปลี่ยนแปลงของปริมาณนิวตรอน ระยะเวลาที่อาจรังสี และตำแหน่งของการ
อาจรังสี ดังนั้นเมื่อนำสารตัวอย่างมาเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน จะได้ความสัมพันธ์ดังนี้

$$\frac{\text{น้ำหนักของธาตุในสารตัวอย่าง}}{\text{น้ำหนักของธาตุในสารมาตรฐาน}} = \frac{\text{ความแรงรังสีของสารตัวอย่าง}}{\text{ความแรงรังสีของสารมาตรฐาน}}$$

5.5 การวิเคราะห์หาปริมาณแทนทาลัม ในสารละลายมาตรฐาน

นำสารละลายมาตรฐานของแทนทาลัมเพนตะออกไซด์ชั้น 1593 ไมโครกรัม/
ลูกบาศก์เซนติเมตร มา 0.5 cm^3 ใส่ขวดพลาสติกเล็ก ๆ ขนาดสูง 1 cm เส้นผ่าศูนย์กลาง
กลาง 0.9 cm นำไปประเหยให้แห้งด้วย Infra red lamp ขนาด 220 V, 375 W
แล้วทิ้งไว้ให้เย็น ปิดฝาแล้วนำไปเชื่อมติดกันด้วยหัวแลง ซึ่งสารมาตรฐานแทนทาลัมเพน-
ตะออกไซด์ (special grade) ขนาดความบริสุทธิ์ 99.99 % มา 0.00166 กรัม
ใส่ขวดพลาสติกเล็ก ๆ ขนาดเดียวกับที่กล่าวมานี้ ปิดฝาและเชื่อมติดกัน นำไปบรรจุใน
rabbit (polyethylene container) นำไปอาจรังสีที่หลอดลม (Pneumatic
system) ของเครื่องปฏิกรณ์ TRR 1/M 1 เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ทิ้งไว้ 1 สัปดาห์ จึง
นำไปวัดรังสีของ Ta^{182} ($T_{1/2}$ 115 วัน) ที่พลังงาน 1121 KeV โดยใช้เครื่องแกมมา-
สเปคโตรมิเตอร์ และหัววัดเป็น Ge (Li) ขนาด 49.46 mm. diameter x 60.8 mm.
length, diffusion depth 1 mm. total active volume 103.2 cc. และ
โดยเครื่องแยกวัดพลังงาน (multichannel analyser) EG & G - Ortec 7030
(Data Acquisition and Analysis system) H.V. 4780 volts coarse
gain 20, fine gain 10, conversion gain 1024 บันทึกสเปกตรัมและจำนวน
นับ แล้วนำไปคำนวณหาปริมาณของแทนทาลัมตามสูตรในข้อ 5.5.3 โดยเทียบกับสาร-
มาตรฐาน ผลของการทดลองแสดงไว้ในตารางที่ 6.13

5.5.1 การศึกษาขีดความสามารถของวิธีวิเคราะห์หาปริมาณแทนทาลัมใน
สารละลาย โดยวิธีนิวตรอนแอคทีเวชัน

1. นำสารละลายมาตรฐานแทนทาลัมเพนตะออกไซด์ที่มีความเข้มข้น
1593 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร มา 2.5 cm^3 ใส่กระบอกลงพลาสติก

(polyethylene cylinder) ขนาด 25 cm^3

2. ทำให้มีปริมาตรเป็น 25 cm^3 ด้วยกรดผสม 5 : 4 : 11 ของ $\text{HCl} : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ จะได้สารละลายมาตรฐานที่มีแทนทาลัมเพนตะออกไซด์ชน 796.5 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร

3. กูดสารละลายในข้อ 2 มา 3.14 cm^3 ใส่กระบอกทรงพลาสต์ติก ขนาด 25 cm^3 ทำให้มีปริมาตรเป็น 25 cm^3 ด้วย 5 : 4 : 11 ของ $\text{HCl} : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ จะได้สารละลายมาตรฐานที่มีแทนทาลัมเพนตะออกไซด์ 100 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร นำสารละลายมาตรฐานนี้มา 0.4, 0.3, 0.2, 0.1, 0.05, 0.03, 0.02 และ 0.01 cm^3 ใส่ขวดพลาสต์ติกเล็ก ๆ ขนาดเดียวกับที่ใช้ในข้อที่ 5.5.4 นำไปดำเนินการเช่นเดียวกับข้อที่ 5.5.4 ผลการทดลองแสดงไว้ในตารางที่ 6.14

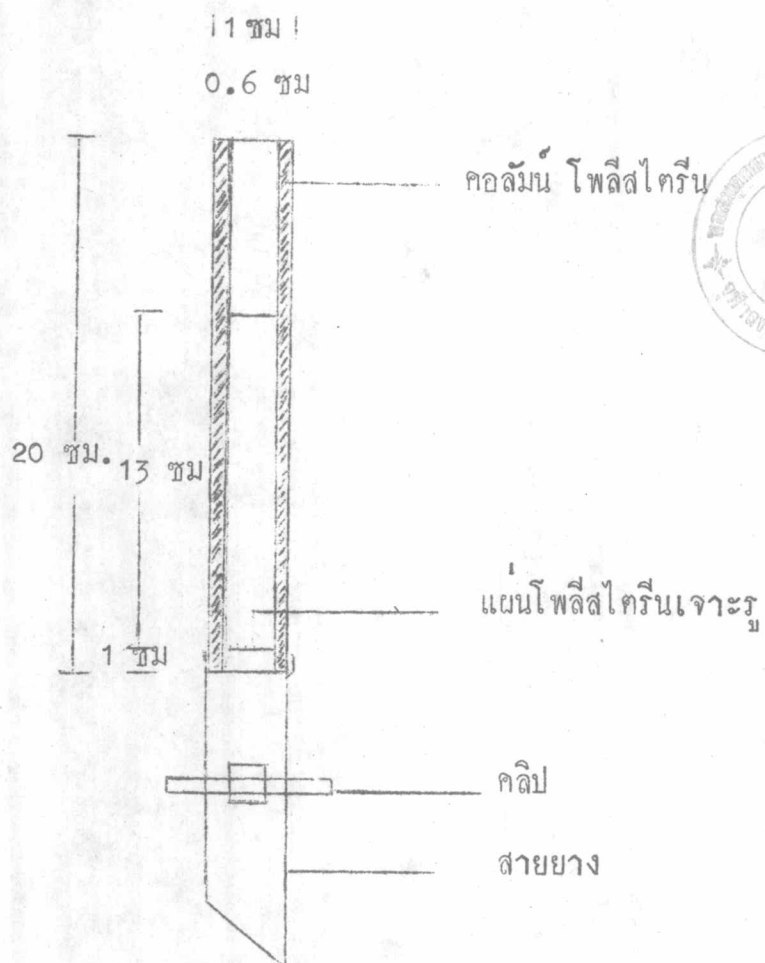
5.6 การศึกษาการแยกแทนทาลัม และไนโอเบียม โดยใช้เทคนิคทางโครมาโตกราฟี ชนิดแลกเปลี่ยนไอออน

5.6.1 การเตรียมคอลัมน์

คอลัมน์ที่จะใช้สำหรับบรรจุเรซินนั้นทำด้วยพลาสต์ติก (polystyrene tubing) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายนอก 1 cm เส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 0.6 cm ยาว 20 cm จากปลายคานกลางสูงขึ้นมา 1 cm ตัดด้วยแผ่นพลาสต์ติก (polystyrene sheet) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.6 cm หนา 0.1 cm เจาะเป็นรูเล็ก ๆ ประมาณ 20 รู และที่ปลายคานกลางต่อเข้ากับสายยาง (latex surgical tubing) ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 0.6 cm ยาวประมาณ 7 cm ตรงกลางสายยางมีคลิป (clip) อยู่ สำหรับควบคุมการไหลของสารละลายในคอลัมน์ นำคอลัมน์นี้ไปแควมติดไว้กับที่ยึด (stand) สำหรับใช้บรรจุเรซิน เพื่อใช้ในการแยกธาตุต่อไป ดังรูปที่

5.6.2 การเตรียมเรซินบรรจุคอลัมน์

ใช้เรซิน Dowex-1 x 8 (100-200 เมช) ซึ่งเป็นเรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออน ประจุลบ (anion exchange resin)



รูปที่ 5.5 แสดงลักษณะของคอดมัน

แล้วชะล้างด้วย 14 % NH_4Cl -4 % HF เก็บสารละลายที่ชะล้างทุก ๆ 5 cm^3 5 ครั้ง นำสารละลายที่ถูกระบายแต่ละส่วน (fraction) ไปวิเคราะห์หาปริมาณไนโอเบียม โดยวิธีเอกซเรย์ ฟลูออเรสเซนซ์ และวิธีสเปกโตรโฟโตเมตรี ด้วย จะโคกลงในข้อที่ 5.11

5.8 การแยกแทนทาลัม และไนโอเบียมในแร่ โดยการแลกเปลี่ยนไอออน

1. นำสารละลายที่ได้จากแรชามาสโคทหลังจากหลอมด้วยโปแตสเซียมโบรไซด์เฟต และละลายส่วนที่หลอมด้วยกรดผสม $\text{HCl} : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ โดยอัตราส่วน 5 : 4 : 11 และกรองส่วนที่ไม่ละลายออก (ซึ่งมีความเข้มข้นของแทนทาลัมเพนตะออกไซด์ 208.1 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร) มาจำนวน 5 cm^3 ผ่านคอลัมน์ด้วยอัตราความเร็ว 2-3 หยดต่อนาที แทนทาลัม ไนโอเบียม และธาตุอื่น ๆ จะถูกจับบนเรซิน ปลอยสารละลายที่ผ่านคอลัมน์ 5 cm^3 ทิ้งไป แล้วเริ่มล้างคอลัมน์ด้วย (66) (8) 2.5 % HF จำนวน 30 cm^3 Fe, Mn, Th, Y, RE จะถูกระบายออกไป ส่วนที่ถูกจับบนเรซินคือ Ti, W, Nb, Ta, U และ Sn (เล็กน้อย) แล้วล้างคอลัมน์ด้วยกรดไฮโดรคลอริก 8 mole/ dm^3 จำนวน 30 cm^3 Ti และ U จะถูกระบายออกมา ส่วน W, Nb, Ta และ Sn (เล็กน้อย) จะยังคงอยู่บนคอลัมน์ต่อไป ชะล้างคอลัมน์ด้วย 10 % HF -60 % HCl อีก 30 cm^3 W จะถูกระบายออกไป และยังคงมี Nb, Ta และ Sn (เล็กน้อย) ที่อยู่บนคอลัมน์ เมื่อชะล้าง Nb และ Sn (เล็กน้อย) ออกจาก Ta บนคอลัมน์ด้วย 14 % NH_4Cl -4 % HF ครั้งละ 5 cm^3 5 ครั้ง และเก็บส่วนที่ถูกระบายไว้ในคอลัมน์ จะยังคงมีแทนทาลัมอยู่ เมื่อชะล้างด้วย 14 % NH_4Cl -4 % NH_4F แทนทาลัมจะถูกระบายออกมา เก็บสารละลายชะล้างครั้งละ 5 cm^3 5 ครั้ง

นำสารละลายแต่ละ Fraction ของไนโอเบียม ไปวิเคราะห์หาปริมาณไนโอเบียม โดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตรี และโดยวิธีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ ส่วนสารละลายของแทนทาลัม นำไปวิเคราะห์หาปริมาณแทนทาลัม โดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตรี และวิธีนิวตรอนแอคทีเวชันต่อไป

5.9 การวิเคราะห์ปริมาณแทนทาลัมที่แยกได้

5.9.1 การวิเคราะห์หาปริมาณแทนทาลัม โดยใช้เทคนิคทางนิวตรอนแอคติ- เวชัน

นำสารละลายที่ชะล้างแทนทาลัมแต่ละส่วน และสารมาตรฐานที่มีแทนทาลัมเพน-
ตะออกไซด์ 1593 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ใส่ในขวดโพลีเอทิลีนขนาดสูง 1 cm
เส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 0.9 cm ขวดย 0.5 cm³ นำไปประเหยให้แห้งด้วย Infra-
red lamp จนแห้ง ทิ้งไว้ให้เย็นแล้วปิดฝา นำไปเชื่อมให้ติดกันด้วยหัวแดง แล้วบรรจุใน
Rabbit (polyethylene container) เพื่อเอาไปอาบรังสีนิวตรอนที่ในท่อลม
(Pneumatic System) นาน 1 ชั่วโมง หลังจากทิ้งไว้ 1 สัปดาห์ จึงนำไปวัดรังสีแกมมา
ของ Ta¹⁸² ซึ่งมี $t_{1/2}$ 115 วัน และมีพลังงาน 1121 KeV ด้วยเครื่องแกมมาสเปกโตรมิ-
เตอร์ บันทึกสเปกตรัมและจำนวนนับเอาไว้ นำไปคำนวณหาปริมาณแทนทาลัมด้วยวิธีที่กล่าว
ในข้อที่ 5.5.3 ผลการทดลองแสดงไว้ในตารางที่ 6.15

5.9.2 การวิเคราะห์หาปริมาณแทนทาลัม โดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตรี

สารละลายแทนทาลัมที่ถูกชะล้างออกมาหลังจากนำแต่ละ Fraction ไปวิ-
เคราะห์ปริมาณแทนทาลัม โดยวิธีนิวตรอนแอคติเวชัน แล้วนำไปวิเคราะห์แทนทาลัม ด้วย
วิธีที่กล่าวในข้อที่ 5.4.1 ผลการทดลองแสดงไว้ในตารางที่

5.10 การวิเคราะห์หาปริมาณไนโอเบียมที่แยกได้

5.10.1 การหาปริมาณไนโอเบียม โดยใช้เทคนิคทางเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์

นำสารละลายไนโอเบียมที่ถูกชะล้างออกมา หลังจากแบ่งเอาแต่ละส่วนไปวิ-
เคราะห์ปริมาณไนโอเบียม โดยวิธีสเปกโตรโฟโตเมตรี แล้ว นำสารละลาย 4 cm³ ใส่
ขวดพลาสติกเหมือนดังที่กล่าวไว้ในข้อที่ 5.1.1 นำไปวิเคราะห์ปริมาณไนโอเบียม โดย
การทำให้เกิดรังสีเอกซ์เฉพาะตัวด้วยคนกำเนิกรังสีเอกซ์ต่อเนื่อง Pm¹⁴⁷/Zr จะได้
K α , 16.614 KeV เกิดขึ้น บันทึกอัตราการนับไว้ใช้เวลา 300 วินาที แล้วนำมาเติม
สารมาตรฐานของไนโอเบียมเพนตะออกไซด์ชั้น 661 ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร
ลงไป 1 cm³ นำกลับไปวิเคราะห์ใหม่โดยใช้สภาวะเดียวกันกับที่วิเคราะห์มาแล้ว ปริ-
มาณรังสีที่วัดได้ นำมาคำนวณหาปริมาณไนโอเบียมได้จากสูตร

$$I_x = KX \dots\dots\dots 1$$

$$I_{x'} + y = K'(X' + Y) \dots\dots\dots 2$$

$$X' = XD \dots\dots\dots 3$$

X = ปริมาณของสารในสารตัวอย่างก่อนเติมสารมาตรฐาน

D = ใ้ลดูชั้นแฟคเตอร์ (Dilution factor)

$$= \frac{\text{ปริมาตรของสารตัวอย่าง}}{\text{ปริมาตรของสารตัวอย่าง} + \text{ปริมาตรของสารมาตรฐานที่เติม}}$$

Y = ปริมาณของสารมาตรฐานที่เติมให้กับสารตัวอย่าง

I_x = จำนวนนับของสารตัวอย่างก่อนเติม

$I_{x'+y}$ = จำนวนนับของสารตัวอย่างเมื่อเติมปริมาณสารมาตรฐานแล้ว

K และ K' เป็นค่าคงที่ ซึ่งขึ้นกับสภาวะการทดลองใน

กรณี $\lim_{Y \rightarrow 0} = K$

$$X = \frac{(I_x / I_{x'+y}) Y}{1 - (I_x / I_{x'+y}) D}$$

วิธีนี้ใช้ได้ผลดีเมื่อปริมาณของธาตุที่ต้องการวิเคราะห์ที่มีปริมาณค่าอยู่ในช่วง 0-5 % (20) เพราะว่ในช่วงนี้จำนวนนับจะมีความสัมพันธ์กันโดยตรง (linear relation) กับปริมาณของสารตัวอย่าง ทำให้ไม่ต้องแก้ค่าต่าง ๆ ยุ่งยาก ผลการทดลองแสดงไว้ในตารางที่ 6.16

5.10.2 การวิเคราะห์ไนโอเบียม โดยใช้เทคนิคทางสเปกโตรโฟโตเมตรี

นำสารละลายไนโอเบียมที่ได้หลังจากการชะล้างจากคอลัมน์แล้วมาส่วนละ 0.5 cm³ ใส่ถ้วยเพฟลอนขนาด 30 cm³ เติมน้ำกลั่น 5 cm³ เติม 25 % H₂SO₄ 0.5 cm³



นำไปตั้งบน Hot plate คมไลฟลูออไรต์ให้หมด โดยคนสารละลายนั้นด้วย magnetic stirrer ตลอดเวลา ระเหยสารละลายจนเหลือปริมาตรประมาณ 1 cm^3 นำสารละลายนั้นมาเทใส่ขวดมาตรฐานขนาด 2 cm^2 ทำให้มีปริมาตร 2 cm^2 ด้วยน้ำปราศจากไอออน จะได้สารละลายที่มี $\text{pH} = 1$ แล้วนำสารละลายนี้ไปวิเคราะห์หาปริมาณในไอเปียมด้วยวิธีที่กล่าวมาแล้วในข้อ 5.6 ผลการทดลองได้แสดงไว้ในตารางที่ 6.16

5.11 การวิเคราะห์ที่บุกที่ถูกต้องด้วยโปแตสเซียมโบรไมด์เพต

5.11.1 การวิเคราะห์หาปริมาณที่บุก โดยใช้เทคนิคทางเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์

นำสารละลายที่ได้จากการหลอมแร่ซามาใส่กับโปแตสเซียมโบรไมด์เพต 3 ชั่วโมง แล้วละลายด้วยกรดผสมของ $\text{HCl} : \text{HF} : \text{H}_2\text{O}$ ด้วยอัตราส่วน 5 : 4 : 11 (สารละลายจากข้อที่ 5.2.1) มาจำนวน 9 cm^3 ใส่ขวดพลาสติก แล้วนำไปวิเคราะห์เหมือนข้อที่ 5.11.1 แต่ใช้คนกำเนิตรงสีต่อเนื่อง $\text{Pm}^{241}/\text{Al}$ หัววัดเป็น Hyper pure Germanium ใช้เวลาในการวัด 400 วินาที บันทึกสเปกตรัมและอัตราการนับไว้ นำสารละลายนั้นมาเติมสารละลายมาตรฐานสแตนนัสคลอไรด์เข้มข้น $1,000 \text{ ไมโครกรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร}$ ลงไป 0.5 cm^3 แล้วนำไปวัดรังสีเอกซ์ของ K_{∞} (25.270 KeV) เหมือนที่วิเคราะห์สารตัวอย่างก่อนเติมสารมาตรฐาน ใช้เวลาวัดเท่ากัน บันทึกอัตราการนับไว้ นำมาคำนวณหาปริมาณที่บุก ผลที่วิเคราะห์ได้แสดงไว้ในตารางที่ 6.17

5.11.2 การวิเคราะห์หาปริมาณที่บุก โดยใช้เทคนิคทางสเปกโตรโฟโตเมตรี

นำสารละลายที่ได้จากแร่ซามาใส่ตามข้อ 5.2.1 มา 50 cm^3 ใส่ถ้วยเพ็ลลอน เติม H_2SO_4 เข้มข้นลงไปคมไลฟลูออไรต์บน Hot plate จนหมด แล้วนำมาทำให้ปริมาตรเป็น 50 cm^3 ด้วย 25 % H_2SO_4 นำสารละลายนี้มา 0.1 cm^3 และ 0.2 cm^3 ใส่บีกเกอร์ขนาด 25 cm^3 เติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (เพื่อออกซิไดซ์ Sn^{2+} เป็น Sn^{4+} ให้หมด) ลงไป 2.5 และ 5 cm^3 ตามลำดับ นำไปตั้งบน Water bath ระเหยจนสารละลายในบีกเกอร์แห้ง (เพื่อทำลาย H_2O_2 ที่เกินพอ เพราะถ้า H_2O_2

เหล็ก จะไปออกซิไดซ์ดี ทำให้ความเข้มของสีลดลง หรือทำให้ค่า Absorbance ต่ำกว่าความเป็นจริงได้ นำตะกอนที่เหล็กได้บีกเกอร์ เติม 25 % H_2SO_4 ตะกอนจะละลายได้ สารละลายใส แล้วทำให้มีปริมาตรเป็น 25 cm^3 ด้วย 25 % H_2SO_4 เช่นกัน แล้วดำเนินการทดลองต่อไปดังวิธีในข้อ 5.4.3 ผลการทดลองแสดงไว้ในตารางที่ 6.17